

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-240100

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 55/02	L M E	7308-4 J		
25/12	L D Y	9166-4 J		
51/00	L K S	7308-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 17 頁)

(21)出願番号	特願平5-29274	(71)出願人	390034186 モンサント化成株式会社 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
(22)出願日	平成 5 年(1993) 2 月18日	(72)発明者	石賀 成人 三重県四日市市東邦町 1 番地 モンサント 化成株式会社内
		(72)発明者	柏木 浩樹 三重県四日市市東邦町 1 番地 モンサント 化成株式会社内
		(72)発明者	鴨下 竜児 三重県四日市市東邦町 1 番地 モンサント 化成株式会社内
		(74)代理人	弁理士 長谷川 暁司
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 優れた加工性、耐衝撃性及び耐薬品性を示す熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【構成】 ジエン系ゴム質重合体を幹としたグラフト共重合体A、アクリル系ゴム質重合体を幹としたグラフト共重合体Bと、AS樹脂のブレンドからなる熱可塑性樹脂組成物。ただし、各成分はその組成、配合比率について重量的条件の限定がある。

【効果】 前記目的を達成しうる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記に示すグラフト共重合体A、グラフト共重合体B及び硬質重合体Cを、下記(1)～(2)式の組成比率で含んでなることを特徴とする、熱可塑性樹脂組成物。

グラフト共重合体A：グラフト共重合体Aは、下記の通りに定義されるものである。重量平均粒子径が0.10～0.65 μ mであるジエン系ゴム質重合体ラテックス100重量部（固形分基準）の存在下に、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物45～450重量部を乳化重合させて得たグラフト共重合体であること、

グラフト共重合体B：グラフト共重合体Bは、下記の通りに定義されるものである。

(1)重量平均粒子径が0.05～0.50 μ mであるアクリル系ゴム質重合体ラテックス100重量部（固形分基準）

グラフト共重合体Aからのゴム質重合体

$$0.20 \leq \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90 \quad (1)$$

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

【数2】

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

$$0.05 \leq \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びB+硬質重合体C}} < 0.50 \quad (3)$$

グラフト共重合体A及びB+硬質重合体C

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、特定のグラフト共重合体二種又は特定のグラフト共重合体二種と硬質重合体とからなる、耐衝撃性、耐薬品性及び良好な成形加工性を有し、それ自身が耐衝撃性材料として使用されるばかりでなく、これを他の樹脂に配合して耐衝撃性樹脂組成物をつくるのにも有用なグラフト共重合樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】耐衝撃性樹脂を得る方法の一つとしてグラフト共重合法は周知のものであって、ゴム質重合体（例えば、共役ジエン系重合体のラテックス）の存在下に、樹脂質重合体と与へるべき単量体（例えば、スチレン+アクリロニトリル）を重合させることによって製造されるグラフト共重合樹脂組成物は、耐衝撃性樹脂として広く使用されている。これらのうちで、ポリブタジエン/スチレン/アクリロニトリルからなるグラフト共重合体は、ABS樹脂として著名である。

【0003】しかしながら、例えばABS樹脂では、応力負荷状態で特定の薬品と接触すると、亀裂が発生して、著しい場合には破断する現象が観察されるなど、耐薬品性等の性質も劣るものであった。これらの性質において優れた樹脂を得るため、ABS樹脂中のアクリロニ

*分基準）の存在下に、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物200重量部以上を乳化重合させて得たグラフト共重合体であること、

(2)アクリル系ゴム質重合体が、炭素数2～12個である一価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物70～100重量%、これらと共重合可能な他のビニル単量体0～30重量%、及び多官能性ビニル単量体0～30重量%からなる単量体混合物を乳化重合させて得た重合体であること、

硬質重合体C：硬質重合体Cは、下記の通りに定義されるものである。

(1)芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物を重合させて得た硬質重合体。

【数1】

グラフト共重合体Aからのゴム質重合体

※トリル成分の含有割合を増加させる方法（例えば、特開昭47-5594号公報）、ABS樹脂とアクリルゴム/スチレン/アクリロニトリル（ASA樹脂）を混合する方法（特公昭54-40258号公報、特公昭63-28460号公報、特公昭63-22222号公報）、ABS樹脂にアクリル酸エステル系重合体を混合する方法（特公昭63-22222号公報）、特徴ある2種のグラフト共重合体を混合する方法（特公昭57-22064号公報、特開平2-175745号公報）等が提案されている。

【0004】しかしながら、これらの技術は存在する課題に対し、それなりに解決を与えたものとして有意義なものといえるが、本発明者らが知る限りでは、完全に満足すべきものではない。すなわち、提案された方法のうち、特開昭47-5594号公報、特公昭54-40258号公報、特公昭63-22222号公報、特公昭63-28460号公報等では、射出成形物の表面状態に不良現象、例えば、フローマークと言われる表面外観不良、又は、表面剥離現象が観察されることがあり、押出し成形物の表面状態にダイバンドと言われる表面外観不良が観察されることがあり、使用上大きな問題となっていた。

【0005】また、特公昭57-22064号公報及び特開平2-175745号公報に提案されているものでは、耐薬品性が不十分であり、より耐薬品性が必要と

される分野では、やはり使用上問題となっていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決することを目的とし、特定の平均粒子径を有するジエン系ゴム質重合体に、特定の割合の芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体からなる単量体混合物を、乳化重合法によりグラフト重合反応してなる、特定の平均粒子径を有するグラフト共重合体(A)と、特定の平均粒子径を有するアクリル系ゴム質重合体に、特定の割合の芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、これらと共重合可能な他のビニル単量体、及び多官能性ビニル単量体からなる単量体混合物を、乳化重合法によりグラフト重合反応してなる、特定の平均粒子径を有するグラフト共重合体(B)と、それらと親和性を有する硬質共重合体(C)を均一に混合することによって、この目的を達成しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】しかし本発明の要旨とするところは、下記に示すグラフト共重合体A、グラフト共重合体B及び硬質重合体Cを、下記(1)～(2)式の組成比率で含んでなることを特徴とする、熱可塑性樹脂組成物に存する。

【0008】グラフト共重合体A：グラフト共重合体Aは、下記の通りに定義されるものである。重量平均粒子径が0.10～0.65 μ mであるジエン系ゴム質重合体ラテックス100重量部(固形分基準)の存在下に、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物を、乳化重合法によりグラフト重合反応して得たグラフト共重合体であること。

$$0.02 \leq \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90 \quad (1)$$

【0012】

※ ※【数4】

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

$$0.05 \leq \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びB+硬質共重合体C}} < 0.50 \quad (2)$$

【発明の具体的説明】本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、ジエン系ゴム質重合体ラテックスの存在下に、特定の単量体混合物を乳化重合させて得られるグラフト重合体Aと、アクリル系ゴム質重合体ラテックスの存在下に、特定の単量体混合物を乳化重合法させて得られるグラフト共重合体Bと、特定の単量体からなる実質的に組成均一な硬質共重合体Cとを配合したものである。

【0013】〔I〕グラフト共重合体

1) 一般的説明

グラフト共重合体の常として、「枝」となるべき単量体がすべて「幹」であるゴム質重合体と結合して「枝」となっているとは限らないが、本発明でいう「グラフト共重合体」も、慣用されているところに従って、そのような「枝」となっていない「枝」用単量体由来の重合体の共存を許容するものである。

★50

*ニル単量体20～60重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物45～450重量部を乳化重合させて得たグラフト共重合体であること、

【0009】グラフト共重合体B：グラフト共重合体Bは、下記の通りに定義されるものである。

(1)重量平均粒子径が0.05～0.50 μ mであるアクリル系ゴム質重合体ラテックス100重量部(固形分基準)の存在下に、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物200重量部以上を乳化重合させて得たグラフト共重合体であること

(2)アクリル系ゴム質重合体が、炭素数2～12個である一価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物70～100重量%、これらと共重合可能な他のビニル単量体0～30重量%、及び多官能性ビニル単量体0～3重量%からなる単量体混合物を乳化重合させて得た重合体であること

【0010】硬質共重合体C：硬質共重合体Cは、下記の通りに定義されるものである。

(1)芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物を重合させて得た硬質共重合体

【0011】

【数3】

★(1) ゴム質重合体

本発明におけるグラフト共重合体A及びBは、ゴム質重合体ラテックスの存在下に、「枝」となるべき単量体混合物を、乳化重合法によりグラフト重合したものである。グラフト共重合体の「幹」であるゴム質重合体は、そのガラス転移温度が常温より低いものが対象となる。そのようなゴム質重合体は、従来公知の乳化重合法により、製造することができる。

(2) グラフト重合

本発明におけるグラフト共重合体A及びBは、後述するゴム質重合体ラテックスの存在下に、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、これらと共重合可能な他のビニル単量体、グラフト共重合体Bにあってはさらに多官能性ビニル単量体からなる単量体混合物を、乳化重合法によりグラフト重合反応させて得られるものである。

【0014】グラフト重合反応の条件は、本発明所定の要件を満たす限り、ABS樹脂の製造に慣用されているところと本質的に異ならない。また、グラフト共重合体A、Bのグラフト重合反応の条件は、同一である必要はなく、各々の粒子径に最適の条件を選択することができる。

＜単量体＞本発明で用いられる芳香族ビニル単量体には、スチレン、および側鎖又は（及び）核置換スチレン（置換基は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、トリフルオロメチル基、ハロゲン原子、その他）、例えば α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、核ハロゲン化スチレン、 α -、または β -ビニルナフタレン、その他、がある。これらは、群内または群間で併用してもよい。グラフト共重合体A及びB（ならびに硬質共重合体C）に使用される単量体の種類は、同一でも異なってもよい。グラフト共重合体Bにあっては、多官能性ビニル単量体を存在させる。

【0015】本発明で用いられるシアン化ビニル単量体には、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等がある。これらは一種又は二種以上の混合物であってもよい。単量体は、本発明の趣旨を損なわない限り、上記単量体と共重合可能な他の単量体を少量併用してもよい。このような単量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸と炭素数が1～10の範囲の一価アルコールとのエステル、特にメチルメタアクリレート、その他がある。

【0016】＜グラフト重合反応＞グラフト共重合反応は、重合開始剤の存在下で行う。使用し得る開始剤（または、触媒）としては、過硫酸、過酢酸、過フタル酸などの過酸触媒、過硫酸カリウム等の過酸塩触媒、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、過酸化クロルベンゾイル、過酸化ナフチル、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイルアセチル、過酸化ラウロイル等の過酸化物触媒、ヒドロ過酸化 α -ブチル等のヒドロ過酸化アルキル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ触媒があり、これらは単独でまたは二種以上を混合して使用できる。これらは、還元剤と組合せてレドックス触媒として使用することもできる。

【0017】グラフト共重合反応は、連鎖移動剤の存在下で行うことができる。本発明で用いられる連鎖移動剤としては特に制限はないが、例えば n -オクチルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタン、等あるいはテルピノレン、 α -メチルスチレンリニアダイマ等が用いられる。グラフト共重合反応を行う際の重合反応温度は、50～85℃、好ましくは55～75℃の範囲が適当である。50℃未満の場合は重合反応速度が小さくて実用的でなく、また85℃を越える場合には一気に反応が起こり、反応生成物中への凝固物の発生や反応容器（缶）への付着物（スケール）が多

くなり、重合率の低下及び最終製品の品質低下をきたすので好ましくない。

【0018】その他のグラフト重合反応条件は、ABS樹脂の製造に慣用されているところと本質的には異ならない。グラフト共重合用単量体は、全量を一時に重合系に導入してもよく、段階的に導入してもよい。また、重合開始剤や連鎖移動剤は、全量を一時に重合系に導入してもよく、段階的に導入してもよい。さらに、重合中に重合系の温度を経時的に変化させることもできる。

【0019】グラフト共重合樹脂組成物を製造するに当たっては、まず前記の範囲に特定したグラフト共重合体ラテックスを製造し、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体からなる単量体混合物を共重合して得られた硬質重合体ラテックスを混合してもよいし、硬質重合体ラテックスを混合することなく、直接グラフト共重合樹脂組成物を製造してもよい。前者の場合、混合するグラフト共重合体ラテックスの「枝」用単量体の単量体の重量比率と硬質重合体ラテックスの単量体の重量比率は、同一でも良いし異なっても良い。

【0020】2) グラフト共重合体A

(1) ゴム質重合体

グラフト共重合体Aの「幹」のゴム質重合体は、ジエン系ゴム質重合体である。具体的には、炭素数4～5個のジエン例えば1,3ブタジエン、イソプレン又はクロロプレンの単独重合体およびこのような共役ジエンを50重量%以上含むその共重合体が代表的である。共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体いずれであってもよい。共重合体の場合に共役ジエン、特にブタジエンと共重合させるために使用できる単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル系単量体、アクリル酸、メタアクリル酸及びそのメチル、エチル、プロピル、 n -ブチル等のアクリル系単量体、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体等が挙げられる。ジエン系ゴム質重合体は、単独でも、二種類以上を併用することもできる。

【0021】グラフト共重合体Aの「幹」のゴム質重合体は、重量平均粒子径が0.10～0.65 μm の範囲とする。0.10 μm 未満では、最終的に得られる樹脂組成物の耐衝撃性が劣り、成形加工性も不足し、好ましくない。0.65 μm を越える場合は、乳化グラフト重合する際ラテックスの不安定、スケール量の増加等の不都合を生起するばかりでなく、樹脂組成物から得られる成形品の外観が優れない、等で好ましくない。上記範囲で特に好ましいのは、0.15～0.45 μm の範囲である。

【0022】上記のような比較的大きい平均粒子径のジエン系ゴム質重合体ラテックスは、製造条件を選んで直接大粒子径のものを得ることができるし、小粒子径のゴ

ム質重合体ラテックスを製造し、粒子径を肥大化する操作を経由して得ることもできる。粒子径を肥大化する操作は、公知の方法、例えば、ラテックスを一度凍結させてから再解凍する方法、ラテックスに鉍酸等を添加して、ラテックスのpHを一時的に低下させる方法、ラテックスに剪断力を加える方法等（特開昭54-133588号公報、特開昭59-202211号公報参照）によって、行うことができる。特に、ラテックスに磷酸又は無水酢酸を添加する方法が、粒子径の調整が容易であるので、好ましい。

【0023】ジエン系ゴム質重合体ラテックスの重量平均粒子径は、単峰性（一山分布）である必要はなく、多峰性（二山分布、三山分布）、即ち、平均粒子径の異なる種々のラテックス同士の混合物であってもよい。ジエン系ゴム質重合体ラテックスの重量平均粒子径は、米国コールター社製「ナノサイザー」によって測定したものである。なお、グラフト共重合体中のジエン系ゴム質重合体の重量平均粒子径は、射出成形機により成形された試験片から切取った超薄層の切片につき、電子顕微鏡によって測定することができる。

(2) グラフト重合

グラフト共重合体Aは、ジエン系ゴム質重合体100重量部に対して、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体からなる単量体混合物の合計量で45～550重量部、好ましくは55～400重量部存在させて反応させ製造したものである。単量体混合物の量が上の範囲より多いと、十分な耐衝撃性が発現されず、単量体混合物の量が上の範囲より少ないと、十分な剛性が発現されず、いずれも好ましくない。

【0024】グラフト共重合体A中の「枝」用単量体の重量比率は、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%、好ましくはそれぞれ、45～80重量%、20～55重量%、0～20重量%である。これらの重量比率範囲より、シアン化ビニル単量体が多くなると加工性および色調が低下し、少なくなると耐薬品性が低下し、好ましくない。

【0025】3) グラフト共重合体B

(1) ゴム質重合体

グラフト共重合体Bの「幹」のゴム質重合体は、アクリル系ゴム質重合体である。具体的には、炭素数2～12個である一価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物70～100重量%、これらと共重合可能な他のビニル単量体0～30重量%、及び多官能性ビニル単量体0～3重量%からなる単量体混合物を乳化重合させて得た重合体である。炭素数が上記範囲外であると、十分なゴム弾性が得られないので好ましくない。より具体的には、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルア

リレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート等のアルキルアクリレートが挙げられる。特に好ましいのは、炭素数4～8個である一価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物である。これらのエステル化合物は一種でもよく、二種以上の混合であってもよい。

【0026】上記エステル化合物と共重合可能な他のビニル単量体としては、前記の芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、アクリルアミド、マタクリロアミド、塩化ビニリデン、アルキル（炭素数1～6程度）ビニルエーテル等が挙げられ、これらは一種でもよく、二種以上の混合であってもよい。アクリル系ゴム質重合体を製造する際に、多官能性ビニル単量体を使用できる。この多官能性ビニル単量体は、アクリル系ゴム質重合体を架橋する機能を果たすものであり、単量体一分子中に2個以上のビニル基を有する単量体をいう。多官能性ビニル単量体の具体例としては、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、等の芳香族多官能性ビニル単量体、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の多価アルコールのメタクリレート及びアクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、トリアリルイソフマレート、アリルメタクリレート、アリルアクリレート等が挙げられ、これらは一種でもよく、二種以上の混合であってもよい。

【0027】アクリル系ゴム質重合体を製造する際に、使用できる多官能性ビニル単量体の量は、アクリル系ゴム質重合体製造用単量体の組成、多官能性ビニル単量体の種類などにより変更できるが、3重量%以下の範囲で選ぶものとする。3重量%を越えると、アクリル系ゴム質重合体の弾性が低下し、グラフト率が不良となり、好ましくない。

【0028】グラフト共重合体Bの「幹」のアクリル系ゴム質重合体は、重量平均粒子径が0.05～0.50μmの範囲とする。0.05μm未満では、最終的に得られる樹脂組成物の耐衝撃性が劣り、成形加工性も不足し、好ましくない。0.50μmを越える場合は、樹脂組成物から得られる成形品の外観が優れない、等で好ましくない。上記範囲で特に好ましいのは、0.10～0.40μmの範囲である。

【0029】上記のような比較的大きい平均粒子径のアクリル系ゴム質重合体ラテックスは、製造条件を選んで直接大粒子径のものを得ることができるし、小粒子径のゴム質重合体ラテックスを製造し、粒子径を肥大化する操作を経由して得ることもできるのは、前記ジエン系ゴム質重合体の場合に同じである。アクリル系ゴム質重合体ラテックスの重量平均粒子径は、単峰性（一山分布）である必要はなく、多峰性（二山分布、三山分布）、即ち、平均粒子径の異なる種々のラテックス同士の混合物であってもよい。アクリル系ゴム質重合体ラテックスの

重量平均粒子径は、前記の通り、電子顕微鏡によって測定することができる。

【0030】(2) グラフト重合

本発明において使用するグラフト共重合体Bは、限定されたグラフト共重合体樹脂である。すなわち、そのアクリル系ゴム質重合体含有量100重量部(固形分)に対して、単量体混合物200重量部以上、好ましくは、200～550重量部の範囲である。単量体混合物がこの範囲より少ないと、樹脂組成物からは良好な外観の成形品が得られず、この範囲より高いと、十分な耐薬品性が得られない。

【0031】グラフト重合体B中の「枝」用単量体の重量比率は、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%、好ましくはそれぞれ、45～85重量%、20～55重量%、そして、0～20重量%、である。これら重量比率範囲より、シアン化ビニル単量体が多くなると、加工性および色調が低下し、少なくなると、耐薬品性が低下し、好ましくない。

【0032】〔II〕硬質共重合体C

本発明に係る樹脂組成物を構成する硬質共重合体は、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%、好ましくはそれぞれ、40～80重量%、20～60重量%、及び0～20重量%、からなる単量体混合物の重合生成物である。これら重量範囲より、シアン化ビニル単量体が多くなると、加工性及び色調が低下し、少なくなると、耐薬品性が低下*

グラフト共重合体Aからのゴム質重合体

$$0.20 \leq \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90 \quad (1)$$

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

【0037】

※ ※【数6】

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

$$0.05 \leq \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びB+硬質共重合体C}} < 0.50 \quad (2)$$

グラフト共重合体A及びB+硬質共重合体C

上記(1)式に示される通り、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物中に含有されるゴム質重合体は、グラフト共重合体Aに由来するゴム質重合体が、グラフト共重合体A及びBのゴム質重合体の合計当り20～90重量%でなければならない。

【0038】また、上記(2)式に示される通り、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物中に含有されるゴム質重合体は、グラフト共重合体A、B及び硬質共重合体Cの合計当り5～50重量%でなければならない。5%未満では生成樹脂組成物の耐衝撃性の発現が困難となり、耐衝撃性向上剤としての効果も減じることとなる。一方、50%超過では、グラフト共重合体樹脂組成物を成形する際に加工性の低下を生じ、成形品の光沢を損なうだけでなく、耐衝撃性も低下する。

*し好ましくない。

【0033】上記共重合体の構成成分である芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体の具体例は、先にグラフト共重合体A及びBの構成成分として例示したものの中に見出すことができる。上記の共重合体の重合方法及び重合条件は、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法などの方法を回分又は連続方法から適宜選択することができる(製造方法の詳細は、例えば特開昭62-1720号公報参照)。

【0034】本発明におけるグラフト共重合体A及びB、ならびに硬質共重合体Cを構成する単量体成分の組成は、各々前記で限定された範囲内であればよく、両者の組成が全く同一ということを必ずしも意味するものではない。しかし、両者が前記範囲内で選択され、組合されたとしても、両者の組成を著しく相違させると、両グラフト共重合体の相溶性が劣り、物性が低下するので好ましくない。

【0035】〔III〕熱可塑性樹脂組成物

20 本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、以上説明したようなグラフト共重合体A及びBならびに硬質共重合体Cから構成されるものであり、その組成比率は前記(1)～(2)式に示される範囲内にある。各々の共重合体の配合量が、(1)～(2)式で定める範囲を外れると、目的とする物性が得られず、また成形性の良好な熱可塑性樹脂組成物とすることができない。

【0036】

【数5】

★【0039】グラフト共重合体A、グラフト共重合体B及び硬質共重合体Cを配合し、混合混練するには、公知の混合混練方法によればよい。この際、混練する温度は、樹脂組成物が樹脂焼けを起こさない範囲で選択するのがよい。粉末、ビーズ、フレーク、又はペレットとなったこれら共重合体の二種又は三種の混合物は、一軸押出機、二軸押出機、又は、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、二本ロール等の混練機により、樹脂組成物とすることができる。また、場合によっては、重合を終えたこれら共重合体の二種又は三種のものを、未乾燥のまま混合し、析出し、洗浄し、乾燥して、混練する方法を採ることもできる。

★50 【0040】本発明に係る樹脂組成物は、樹脂としての性質を阻害しない種類及び量の潤滑剤、可塑剤、帯電防

止剤、難燃化剤、紫外線吸収剤、耐光性安定剤、耐熱安定剤、充填剤等の各種樹脂添加剤を、適宜組合せて添加することができる。本発明に係る樹脂組成物は、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法、熱成形法、等の各種加工法によって成形品とし、優れた耐薬品性、加工性及び耐衝撃性が要求される用途、例えば電気冷蔵庫の内箱材料等の電気部品及び工業部品として、しようすることができる。

【0041】

【実施例】下記の実施例及び比較例は、本発明をさらに具体的に説明するためのものであり、本発明はその要旨を越えない限り、以下の例に限定されるものではない。なお、以下の例において、「部」とは重量部を意味する。以下の各実施例及び比較例において、耐衝撃性スチレン系樹脂の物性は、次の方法によって測定した。

(1) 引っ張り強度

JIS K7113に準拠して測定した。単位：Kg/cm²

(2) アイゾット衝撃強度

JIS K7110に準拠して測定した。単位：Kg-cm/cm

(3) VICAT軟化点

JIS K7206に準拠して測定した。単位：℃

(4) メルトフローレート

JIS K7210に準拠し、温度220℃、荷重10kgの条件で測定し、10分間の流出g数で表示した。単位：g/10分

(5) ラテックスの重量平均粒子径

米国コールター社製「ナノサイザー」によって測定した。単位：μm

(6) 外観

射出成形法によって成形された試験片（厚さ2.5mm、幅75mm、長さ160mm）につき、目視観察し判定した。判定結果は次のように表示した。

【0042】

【表1】

○： 光沢の低下、又はフローマークが認められない。
△： 光沢の低下、又はフローマークが少し認められる。
×： 光沢の低下、又はフローマークがかなり認められる。

(7) 耐薬品性

圧縮成形試験片（厚さ2mm、幅35mm、長さ230mm）をベンディングフォーム法によって、23℃でフロン123に対する亀裂発生の臨界歪値を測定した。判定結果は次のように表示した。

【0043】

【表2】

◎： 臨界歪値が0.8%以上で耐薬品性が極めて良好である。

○： 臨界歪値が0.8～0.6%で耐薬品性が良好で

ある。

×： 臨界歪値が0.6%以下で耐薬品性が不良である。

【製造例】

1：グラフト共重合体（A）の製造

【0044】A-1

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、及び各原料、助剤添加装置を供えた容量5リッターのステンレス鋼製オートクレープに、脱イオン水150部、高級脂肪酸石鹸（炭素数18を主成分とする脂肪酸のナトリウム塩）4.0部、水酸化ナトリウム0.075部を仕込み、窒素ガスにより置換し、内温を68℃に昇温した。同じオートクレープに、1,3-ブタジエン単量体（BD）90部、スチレン単量体（ST）10部及びモードデシルメルカプタン0.3部よりなる単量体混合物のうち、20%を仕込んだ後、過硫酸カリウム0.135部を添加した。数分後に発熱が起こり、重合の開始が確認された。過硫酸カリウムを添加してから1時間経過した時から上記単量体混合物の80%の添加を開始し、添加開始から6時間に亘って連続添加した。上記単量体混合物の添加終了後、内温を80℃に昇温し、この温度でさらに1時間重合反応を継続した。

【0045】このあと直ちに内温を常温まで冷却し、ブタジエンスチレンゴム共重合体を得た。得られたゴム質重合体ラテックスは、固形分39.5重量%、重量平均粒子径0.08μm、ゲル含有率95%であった。

(2) 粒子径肥大

上で得られたゴム質重合体ラテックスを二分し、無水酢酸を脱イオン水によって希釈した溶液により粒子径を肥大化させ、重量平均粒子径が0.25μmのものと、0.65μmものを得た。

(3) グラフト共重合

上記ゴム質重合体ラテックス製造に使用したのと同じオートクレープに、上記の粒子径肥大し重量平均粒子径が0.25μmと0.65μmのゴム質重合体ラテックスを、固形分として80部と20部の割合で混合したもの（二山分布：混合ラテックスの重量平均粒子径は0.33μm）と、脱イオン水347部（ラテックス中の水分を含む）を仕込んだ。

【0046】オートクレープ内温を昇温し、60℃に達した時に、ピロリン酸ナトリウム1.0部、デキストロース0.5部及び硫酸第一鉄0.01部を脱イオン水20部に溶解した水溶液を添加した。内温が70℃に達した時点から、この温度に維持しながら、2時間30分を要して、スチレン単量体（ST）70部、アクリロニトリル単量体（AN）30部、モードデシルメルカプタン1.1部よりなる単量体混合物と、及びクメンハイドロパーオキサイド0.5部、不均化ロジン酸カリウム石鹸1.8部、水酸化カリウム0.37部を脱イオン水35

13

部に溶解した水溶液とを、オートクレーブに連続的に添加した。添加終了後、温度を70℃に維持しながらさらに30分間反応を続けたあと、オートクレーブ内温を冷却して、反応を終了した。

【0047】得られたグラフト重合体ラテックスを、老化防止剤5部の添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、グラフト共重合体A-1の粉末を得た。

【0048】A-2

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

A-1(1)におけると同様の手順によった。

(2) 粒子径肥大

上記のブタジエンスチレンゴム共重合体ラテックスを、無水酢酸を用いて粒子径を肥大化させ、重量平均粒子径0.30μmのものとした。

(3) グラフト共重合

A-1(3)におけると同様の手順により、グラフト共重合体A-2の粉末を得た。

【0049】A-3

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

A-1(1)におけると同様の手順によった。

(2) 粒子径肥大

A-1(1)におけると同様の手順によった。

(3) グラフト共重合

A-1(3)に記載の例において、内温が70℃に達した時点から、オートクレーブに添加する単量体混合物を、スチレン単量体60部、アクリロニトリル単量体40部、モードデシルメルカプタン0.8部よりなるものに代えた他は、同例におけると同様の手順により、グラフト共重合体A-3の粉末を得た。

【0050】A-4

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

A-1(1)におけると同様の手順によった。

(2) 粒子径肥大

上記のブタジエンスチレンゴム共重合体ラテックスを、リン酸を用いて粒子径を肥大化させ、重量平均粒子径0.25μmのものとした。

【0051】A-1(1)におけると同様の手順によった。

(3) グラフト共重合

上記ゴム質重合体ラテックス製造に使用したのと同じオートクレーブに、上記の粒子径肥大したゴム質重合体ラテックスを固形分として100部と、脱イオン水361部(ラテックス中の水分を含む)とを、仕込んだ。

【0052】オートクレーブ内温を、74℃に昇温した。74℃に達した時に、脱イオン水44.6部に過硫酸カリウム0.59部を溶解した水溶液を添加した。同時に、スチレン単量体130部、アクリロニトリル単量体55.7部、テルペン混合物0.55部よりなる単量

14

体混合物を、4時間30分を要して、オートクレーブに添加した。途中、単量体混合物の添加開始から30分後に、0.37部の水酸化カリウムを、1時間後と2時間30分後に、脱イオン水27.6部に高級脂肪酸石鹼(炭素数18を主成分とする脂肪酸のナトリウム塩)2.0を溶解した水溶液を、それぞれ連続的に添加した。添加終了後、温度を74℃に維持しながらさらに30分間反応を続けたあと、オートクレーブ内温を冷却して、反応を終了した。

10 【0053】得られたグラフト重合体ラテックスを、老化防止剤5部の添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、グラフト共重合体A-4の粉末を得た。

【0054】A-5

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

A-1(1)におけると同様の手順によった。

(2) 粒子径肥大

上記のブタジエンスチレンゴム共重合体ラテックスを、無水酢酸を用いて粒子径を肥大化させ、重量平均粒子径0.18μmのものとした。

(3) グラフト共重合

上記ゴム質重合体ラテックス製造に使用したのと同じオートクレーブに、上記の粒子径肥大したゴム質重合体ラテックスを固形分として100部と、脱イオン水347部(ラテックス中の水分を含む)とを、仕込んだ。

【0055】オートクレーブ内温を昇温し、60℃に達した時に、ピロリン酸ナトリウム1.0部、デキストロース1.0部及び硫酸第一鉄0.01部を脱イオン水20部に溶解した水溶液を添加した。内温が65℃に達した時点から、この温度に維持しながら、3時間30分を要して、スチレン単量体50部、アクリロニトリル50部、モードデシルメルカプタン1.5部よりなる単量体混合物と、及びクメンハイドロパーオキシド0.5部、不均化ロジン酸カリウム石鹼1.8部、水酸化カリウム0.37部を脱イオン水35部に溶解した水溶液とを、それぞれ連続的に添加した。添加終了後、温度を65℃に維持しながらさらに30分間反応を続けたあと、オートクレーブ内温を冷却して、反応を終了した。

40 【0056】得られたグラフト重合体ラテックスを、老化防止剤5部の添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、グラフト共重合体A-5の粉末を得た。

【0057】A-6

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

A-1(1)におけると同様の手順によった。

(2) 粒子径肥大

A-1(2)におけると同様の手順によった。

(3) グラフト共重合

50

A-1(3)に記載の例において、内温が70℃に達した時点から、オートクレーブに添加する単量体混合物を、スチレン単量体90部、アクリロニトリル単量体10部、モードデシルメルカプタン0.2部よりなるものに代えた他は、同例におけると同様の手順により、グラフト共重合体A-6の粉末を得た。

【0058】A-7

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

A-1(1)におけると同様の手順によった。

(2) 粒子径肥大

A-1(2)におけると同様の手順によった。

(3) グラフト共重合

A-1(3)に記載の例において、内温が70℃に達した時点から、オートクレーブに添加する単量体混合物を、スチレン単量体20部、アクリロニトリル単量体80部、モードデシルメルカプタン1.5部よりなるものに代えた他は、同例におけると同様の手順により、グラフト共重合体A-7の粉末を得た。

【0059】A-8

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

A-1(1)におけると同様の手順によった。

(2) 粒子径肥大

上記のブタジエン-スチレンゴム共重合体ラテックスを、無水酢酸を用いて粒子径を肥大化させ、重量平均粒子径を0.80μmのものとした。

(3) グラフト共重合

A-1(3)におけると同様の手順により、グラフト共重合体A-8の粉末を得た。

【0060】A-9

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

A-1(1)におけると同様の手順によった。

(2) 粒子径肥大

粒子径を肥大化させなかった。

(3) グラフト共重合

A-1(3)におけると同様の手順により、グラフト共重合体A-9の粉末を得た。グラフト共重合体A-1～A-9のグラフト共重合体の量、粒子径、グラフトさせた単量体混合物の組成割合などを、まとめて表-1に示す。

2: グラフト共重合体(B)の製造

2-1: ゴム質重合体(B1)の製造

【0061】B1-1

(ゴム質重合体) 攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、及び各原料、助剤添加装置を供えた容量5リッターのステンレス鋼製オートクレーブに、脱イオン水151部、高級脂肪酸石鹼(炭素数18を主成分とする脂肪酸のナトリウム塩)2部、炭酸水素ナトリウム1部を仕込み、窒素ガスにより置換し、内温を75℃に昇温した。同じオートクレーブに、過硫酸カリウム0.135部を添加し、直ちに、アクリル酸ブチル単量体(BA)95部、

アクリロニトリル(AN)5部、メタクリル酸アリルエステル(AMA)0.5部、及びモードデシルメルカプタン(TDM)1.2部よりなる単量体混合物のうち4部を仕込んだ。数分後に発熱が起こり、重合の開始が確認された。

【0062】単量体混合物を仕込んでから20後に、残りの単量体混合物の添加を開始し、3時間20分に亘って連続添加した。連続添加2時間の時点で高級脂肪酸石鹼1部を加え、2時間30分の時点で過硫酸カリウム0.015部を添加した。単量体混合物添加終了後、内温を80℃に昇温し、この温度でさらに30分間反応を続けたあと、オートクレーブ内温を冷却して、反応を終了し、アクリル系ゴム質重合体ラテックスB1-1を得た。得られたラテックスは、固形分の濃度39.5重量%、重量平均粒子径0.10μmであった。

【0063】B1-2

B1-1記載の例において、単量体をアクリル酸ブチル単量体100部と代えた他は、同例におけると同様に重合反応を行い、アクリル系ゴム質重合体ラテックスB1-2を得た。得られたラテックスは、固形分の濃度39.2重量%、重量平均粒子径0.095μmであった。

【0064】B1-3

B1-1記載の例において、単量体をアクリル酸ブチル単量体100部、メタクリル酸アリルエステル(AMA)0.3部、モードデシルメルカプタン(TDM)0.9部よりなる単量体混合物と代えた他は、同例におけると同様に重合反応を行い、アクリル系ゴム質重合体ラテックスB1-3を得た。得られたラテックスは、固形分の濃度38.6重量%、重量平均粒子径0.096μmであった。

【0065】B1-4

B1-1記載の例において、単量体をアクリル酸ブチル単量体90部、スチレン単量体(ST)10部、モードデシルメルカプタン(TDM)0.6部よりなる単量体混合物と代えた他は、同例におけると同様に重合反応を行い、アクリル系ゴム質重合体ラテックスB1-4を得た。得られたラテックスは、固形分の濃度39.0重量%、重量平均粒子径0.090μmであった。

【0066】B1-5

B1-1記載の例において、単量体をアクリル酸ブチル単量体70部、メタクリル酸メチル(MMA)30部よりなる単量体混合物と代えた他は、同例におけると同様に重合反応を行い、アクリル系ゴム質重合体ラテックスB1-5を得た。得られたラテックスは、固形分の濃度39.0重量%、重量平均粒子径0.078μmであった。

【0067】B1-6

B1-1記載の例において、単量体をアクリル酸ブチル単量体50部、スチレン単量体(ST)50部よりなる

10

20

30

40

50

17

単量体混合物と代えた他は、同例におけると同様に重合反応を行い、アクリル系ゴム質重合体ラテックスB1-6を得た。得られたラテックスは、固形分の濃度39.9重量%、重量平均粒子径0.102 μ mであった。ゴム質重合体B1-1~B1-6の単量体比、物性などを、表-2に示す。

2-2: グラフト共重合体(B)の製造

【0068】B-1

10 攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、及び各原料、助剤添加装置を供えた容量5リッターのステンレス鋼製オートクレーブに、アクリル系ゴム質重合体B1-1を固形分として100部、炭酸水素ナトリウム1部、脱イオン水402部(ラテックス中の水分を含む)を仕込み、窒素ガス置換した後、内温を80℃に昇温した。オートクレーブ内温が80℃に達してから、内温をこの温度に維持しながら、3時間30分を要して、スチレン単量体154部、アクリロニトリル66部、モードデシルメルカプタン0.44部よりなる単量体混合物、及び、過硫酸カリウム1.1部、不均化ロジン酸カリウム石鹼3.96部、脱イオン水88.2部よりなる水溶液を、それぞれ連続的に添加した。添加終了後、温度を80℃に維持しながらさらに30分間反応を続けたあと、オートクレーブ内温を冷却して、反応を終了した。得られたグラフト重合体ラテックスを、老化防止剤5部の添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、グラフト共重合体B-1の白色粉末を得た。

【0069】B-2

30 B-1に記載の例において、アクリル系ゴム質重合体をB1-2に代えた他は同例に記載したと同様の手順でグラフト重合反応を行い、グラフト共重合体B-2の白色粉末を得た。

【0070】B-3

B-1に記載の例において、アクリル系ゴム質重合体をB1-3に代えた他は同例に記載したと同様の手順でグラフト重合反応を行い、グラフト共重合体B-3の白色粉末を得た。

【0071】B-4

40 B-1に記載の例において、アクリル系ゴム質重合体をB1-4に代えた他は同例に記載したと同様の手順でグラフト重合反応を行い、グラフト共重合体B-4の白色粉末を得た。

【0072】B-5

B-1に記載の例において、アクリル系ゴム質重合体をB1-5に代えた他は同例に記載したと同様の手順でグラフト重合反応を行い、グラフト共重合体B-5の白色粉末を得た。

【0073】B-6

B-1で用いたのと同じオートクレーブに、アクリル系ゴム質重合体B1-1を固形分として100部、炭酸水

18

素ナトリウム1部、脱イオン水440部(ラテックス中の水分を含む)を仕込み、窒素ガス置換した後、内温を80℃に昇温した。オートクレーブ内温が80℃に達してから、内温をこの温度に維持しながら、3時間30分を要して、スチレン単量体175部、アクリロニトリル75部、モードデシルメルカプタン0.5部よりなる単量体混合物、及び、過硫酸カリウム1.25部、不均化ロジン酸カリウム石鹼4.5部、脱イオン水93.8部よりなる水溶液を、それぞれ連続的に添加した。添加終了後、温度を80℃に維持しながらさらに30分間反応を続けたあと、オートクレーブ内温を冷却して、反応を終了した。

【0074】得られたグラフト重合体ラテックスを、老化防止剤5部の添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、グラフト共重合体B-6の白色粉末を得た。

【0075】B-7

20 B-1で用いたのと同じオートクレーブに、アクリル系ゴム質重合体B1-1を固形分として100部、炭酸水素ナトリウム1部、脱イオン水505部(ラテックス中の水分を含む)を仕込み、窒素ガス置換した後、内温を80℃に昇温した。オートクレーブ内温が80℃に達してから、内温をこの温度に維持しながら、3時間30分を要して、スチレン単量体210部、アクリロニトリル90部、モードデシルメルカプタン0.6部よりなる単量体混合物、及び、過硫酸カリウム1.43部、不均化ロジン酸カリウム石鹼5.4部、脱イオン水105部よりなる水溶液を、それぞれ連続的に添加した。添加終了後、温度を80℃に維持しながらさらに30分間反応を続けたあと、オートクレーブ内温を冷却して、反応を終了した。

【0076】得られたグラフト重合体ラテックスを、老化防止剤5部の添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、グラフト共重合体B-7の白色粉末を得た。

【0077】B-8

40 B-1に記載の例において、アクリル系ゴム質重合体にグラフトさせる単量体混合物を、スチレン単量体143部、アクリロニトリル77部、モードデシルメルカプタン0.44部よりなる単量体混合物に代えた他は同例に記載したと同様の手順でグラフト重合反応を行い、グラフト共重合体B-8の白色粉末を得た。

【0078】B-9

B-1に記載の例において、アクリル系ゴム質重合体にグラフトさせる単量体混合物を、スチレン単量体132部、アクリロニトリル88部、モードデシルメルカプタン0.44部よりなる単量体混合物に代えた他は同例に記載したと同様の手順でグラフト重合反応を行い、グラ

フト共重合体B-9の白色粉末を得た。

【0079】B-10

B-1に記載の例において、アクリル系ゴム質重合体にグラフトさせる単量体混合物を、スチレン単量体110部、アクリロニトリル66部、メタクリル酸メチル44部、モードデシルメルカプタン0.44部よりなる単量体混合物に代えた他は同例に記載したと同様の手順でグラフト重合反応を行い、グラフト共重合体B-10の白色粉末を得た。

【0080】B-11

B-1で用いたのと同じオートクレーブに、アクリル系ゴム質重合体B1-1を固形分として100部、炭酸水素ナトリウム1部、脱イオン水204部（ラテックス中の水分を含む）を仕込み、窒素ガス置換した後、内温を80℃に昇温した。オートクレーブ内温が80℃に達してから、内温をこの温度に維持しながら、3時間30分を要して、スチレン単量体35部、アクリロニトリル15部、モードデシルメルカプタン0.1部よりなる単量体混合物、及び、過硫酸カリウム0.25部、不均化ロジン酸カリウム石鹼0.9部、脱イオン水22.2部よりなる水溶液を、それぞれ連続的に添加した。添加終了後、温度を80℃に維持しながらさらに30分間反応を続けたあと、オートクレーブ内温を冷却して、反応を終了した。

【0081】得られたグラフト重合体ラテックスを、老化防止剤5部の添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、グラフト共重合体B-11の白色粉末を得た。

【0082】B-1で用いたのと同じオートクレーブに、アクリル系ゴム質重合体B1-1を固形分として100部、炭酸水素ナトリウム1部、脱イオン水258部（ラテックス中の水分を含む）を仕込み、窒素ガス置換した後、内温を80℃に昇温した。オートクレーブ内温が80℃に達してから、内温をこの温度に維持しながら、3時間30分を要して、スチレン単量体70部、アクリロニトリル30部、モードデシルメルカプタン0.2部よりなる単量体混合物、及び、過硫酸カリウム0.5部、不均化ロジン酸カリウム石鹼1.8部、脱イオン水47.7部よりなる水溶液を、それぞれ連続的に添加した。添加終了後、温度を80℃に維持しながらさらに30分間反応を続けたあと、オートクレーブ内温を冷却して、反応を終了した。

【0083】得られたグラフト重合体ラテックスを、老化防止剤5部の添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、グラフト共重合体B-12の白色粉末を得た。

【0084】B-1で用いたのと同じオートクレーブ *

脱イオン水

*に、アクリル系ゴム質重合体B1-1を固形分として100部、炭酸水素ナトリウム1部、脱イオン水307部（ラテックス中の水分を含む）を仕込み、窒素ガス置換した後、内温を80℃に昇温した。オートクレーブ内温が80℃に達してから、内温をこの温度に維持しながら、3時間30分を要して、スチレン単量体105部、アクリロニトリル45部、モードデシルメルカプタン0.31部よりなる単量体混合物、及び、過硫酸カリウム0.75部、不均化ロジン酸カリウム石鹼2.7部、脱イオン水72.7部よりなる水溶液を、それぞれ連続的に添加した。添加終了後、温度を80℃に維持しながらさらに30分間反応を続けたあと、オートクレーブ内温を冷却して、反応を終了した。

【0085】得られたグラフト重合体ラテックスを、老化防止剤5部の添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、グラフト共重合体B-13の白色粉末を得た。

【0086】B-1に記載の例において、アクリル系ゴム質重合体にグラフトさせる単量体混合物を、スチレン単量体44部、アクリロニトリル176部、モードデシルメルカプタン1.5部よりなる単量体混合物に代えた他は同例に記載したと同様の手順でグラフト重合反応を行い、グラフト共重合体B-14の白色粉末を得た。

【0087】B-1に記載の例において、アクリル系ゴム質重合体にグラフトさせる単量体混合物を、スチレン単量体198部、アクリロニトリル22部、モードデシルメルカプタン0.2部よりなる単量体混合物に代えた他は、同例に記載したと同様の手順でグラフト重合反応を行い、グラフト共重合体B-15の白色粉末を得た。

【0088】B-1に記載の例において、アクリル系ゴム質重合体B1-1を、無水酢酸を用いて粒子径を肥大化させ、重量平均粒子径0.50μmのものとした代えた他は、同例に記載したと同様の手順でグラフト重合反応を行い、グラフト共重合体B-16の白色粉末を得た。

【0089】B-1に記載の例において、アクリル系ゴム質重合体をB1-6に代えた他は同例に記載したと同様の手順でグラフト重合反応を行い、グラフト共重合体B-17の白色粉末を得た。グラフト共重合体B-1～B-17の製造詳細を、表-3に示す。

【0090】3：硬質共重合体（C）の製造 C-1

湾曲タービン型攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、及び各原料、助剤添加装置を供えたステンレス製オートクレーブに、次に示す原料、助剤を仕込み、オートクレーブ内の気相を窒素ガスで置換した。

【0091】

【表3】

70

部（重量部）

21		22
アクリロニトリル単量体	45	〃
スチレン単量体(＃1)	10	〃
テルペン混合物	0.44	〃
ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	0.02	〃
アクリル酸・アクリル酸2エチルヘキシル共重合体(懸濁安定剤)	0.03	〃
臭化ナトリウム	0.4	〃

【0092】 攪拌しながらオートクレーブ内温を106℃に昇温し、少量のスチレン単量体に溶解した1-tert-アゾ-シアノシクロヘキサン0.15部を添加して、同温度で重合反応を開始した。重合を開始してから直ちに、スチレン単量体(＃2)36部を、4時間30分を要して一定の速度で重合系に連続添加するとともに、同時に4時間30分を要して内温を128℃に昇温した。

【0093】 スチレン単量体の重合系への連続添加終了後、45分を要して内温を145℃に昇温した。重合を開始してから5時間15分後、オートクレーブ内温を145℃に維持しながら、1時間ストリッピングを行い、未反応単量体を回収した。このストリッピング終了後、オートクレーブ内温を降温冷却し、汙別、水洗、及び乾燥して、ビーズ状の硬質共重合体C-1を得た。硬質共重合体C-1のアクリロニトリル含有率(AN%)は、39.9%であった。

【0094】 C-2
モンサント化成(株)製のSAN-L(AN%=30%)をそのまま用いた。

【0095】 C-3
C-1に記載の例において、アクリロニトリル単量体を70部、スチレン単量体(＃1)を3部及びスチレン単量体(＃2)を27部と代えた他は、同例におけると同様の手順で反応を行い、ビーズ状の硬質共重合体C-3を得た。硬質共重合体C-3のアクリロニトリル含有率(AN%)は、69.9%であった。

表-1 グラフト共重合体A

番 号	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
ゴム質重合体 部数	100	100	100	100	100	100	100	100	100
平均粒子径(μm)	0.33	0.30	0.33	0.25	0.18	0.33	0.33	0.80	0.08
グラフト共重合体 の単量体組成(部)									
ST	70.0	70.0	60.0	130.0	50.0	90.0	20.0	70.0	70.0
AN	30.0	30.0	40.0	55.7	50.0	10.0	80.0	30.0	30.0
分子量調節剤	1.10	1.10	0.80	0.55	1.50	0.20	1.50	1.10	1.10

【0101】

※ ※【表5】

* 【0096】 II. 組成物の製造

実施例1~19

10 上記製造例に記載の方法で得られたグラフト共重合体A、グラフト共重合体B及び硬質共重合体Cを、表-4に記載の配合割合(部)に従い、バンバリーミキサーを用いて混練して、共重合体樹脂組成物のペレットを作成した。

【0097】 この共重合体樹脂組成物のペレットから、射出成形法及び圧縮成形法により、物性測定用及び耐薬品性試験用の試験片を成形した。ペレットについてメルトフローレートと、射出成形試験片についてアイゾット衝撃強さ、圧縮成形試験片について耐薬品性を、それぞれ測定した。結果は、表-4に示す通りである。

【0098】 比較例1~15

上記製造例に記載の方法で得られたグラフト共重合体A、グラフト共重合体B及び硬質共重合体Cのそれぞれを、表-5に記載の配合割合(部)に従い、実施例1におけると同様に、バンバリーミキサーを用いて混練して、共重合体樹脂組成物のペレットを作成した。

【0099】 ペレットについてメルトフローレートを、射出成形試験片についてアイゾット衝撃強さ、圧縮成形試験片について耐薬品性を、それぞれ測定した。結果は、表-4に示す通りである。以下の表-1~表-5において、略号は次の意味である。

【0100】

【表4】

表-2 アクリル系ゴム質重合体 (B1)

番 号	B1-1	B1-2	B1-3	B1-4	B1-5	B1-6
単量体組成 (部)						
BA	95.0	100.0	100.0	90.0	70.0	50.0
AN	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ST	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0	50.0
MMA	0.0	0.0	0.0	0.0	30.0	0.0
AMA	0.50	0.00	0.30	0.00	0.00	0.00
TDM	1.20	0.00	0.90	0.60	0.00	0.00
ゴム質重合体 ラテックス						
平均粒子径 (μm)	0.100	0.095	0.096	0.090	0.078	0.102
固形分濃度 (%)	39.5	39.2	38.6	39.0	39.0	39.9

【0102】

* * 【表6】

表-3 グラフト共重合体B (B-1~B-9)

番 号	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9
ゴム質重合体 種類	B1-1	B1-2	B1-3	B1-4	B1-5	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1
部数	100	100	100	100	100	100	100	100	100
平均粒子径 (μm)	0.100	0.095	0.096	0.090	0.078	0.100	0.100	0.100	0.100
グラフト共重合体 の単量体組成 (部)									
ST	154.0	154.0	154.0	154.0	154.0	175.0	210.0	143.0	132.0
AN	66.0	66.0	66.0	66.0	66.0	75.0	90.0	77.0	88.0
MMA	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
(AN含有率%)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	35.0	40.0
分子量調節剤	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.50	0.60	0.44	0.44

【0103】

* * 【表7】

表-3 グラフト共重合体B (B-10~B-17)

番 号	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16	B-17
ゴム質重合体 種類	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-6
部数	100	100	100	100	100	100	100	100
平均粒子径 (μm)	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.800	0.078
グラフト共重合体 の単量体組成 (部)								
ST	110.0	35.0	70.0	105.0	44.0	198.0	154.0	154.0
AN	66.0	15.0	30.0	45.0	176.0	22.0	66.0	66.0
MMA	44.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
(AN含有率%)	30.0	30.0	30.0	30.0	80.0	10.0	30.0	30.0
分子量調節剤	0.44	0.10	0.20	0.31	1.50	0.20	0.44	0.44

* * 【表8】

表-4 実施例1～10

番 号	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例10
グラフト共重合体 A 種類 部数	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0
	B-1 16.0	B-2 16.0	B-3 16.0	B-4 16.0	B-5 16.0	B-6 17.5	B-7 20.0	B-8 16.0	B-9 16.0	B-10 16.0
	C-2 54.0	C-2 54.0	C-2 54.0	C-2 54.0	C-2 54.0	C-2 52.5	C-2 50.0	C-2 54.0	C-2 54.0	C-2 54.0
(1) 式による数値	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
(2) 式による数値	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
引張り強度 アイソット衝撃強度 V I C A T 軟化点 M F R	440 43.1 96.6 12.3	430 44.3 96.2 15.8	440 44.0 96.3 14.5	450 42.0 96.9 12.5	465 38.2 97.3 11.8	440 43.2 96.5 12.7	440 43.0 96.6 12.9	450 44.8 97.8 11.2	470 46.1 98.2 10.1	445 41.4 96.5 12.4
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
外觀 耐薬品性										

* * 【表9】

27

28

表-4 実施例11～19

番 号	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
グラフト共重合体 A 種類 部数	A-2 30.0	A-3 30.0	A-4 42.9	A-5 30.0	A-1 30.0	A-1 16.0	A-1 34.0	A-1 22.5	A-1 37.5
	B-1 16.0	B-1 16.0	B-i 16.0	B-1 16.0	B-1 16.0	B-1 38.4	B-1 9.6	B-1 12.0	B-1 20.0
グラフト共重合体 B 種類 部数	C-2 54.0	C-2 54.0	C-2 41.1	C-2 54.0	C-2 54.0	C-1 45.6	C-2 56.4	C-2 65.5	C-2 42.5
(1) 式による数値	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.40	0.85	0.75	0.75
(2) 式による数値	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.15	0.25
引張り強度	440	455	450	470	470	410	450	500	390
アイゾット衝撃強度	40.2	45.5	38.0	47.1	46.7	35.8	46.3	29.5	54.2
V I C A T 軟化点	96.7	97.0	96.9	97.5	98.0	95.4	95.5	98.2	94.7
M F R	12.1	11.0	11.5	10.1	9.5	10.0	11.9	18.2	9.2
外観 耐薬品性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0106】

* * 【表10】

29

30

表-5 比較例1～10

番 号	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
グラフト共重合体A 種類 部数	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0	A-6 30.0	A-7 30.0	A-8 30.0
グラフト共重合体B 種類 部数	B-11 7.5	B-12 10.0	B-13 12.5	B-14 16.0	B-15 16.0	B-16 16.0	B-17 16.0	B-1 16.0	B-1 16.0	B-1 16.0
硬質共重合体C 種類 部数	C-2 63.3	C-2 60.0	C-2 57.5	C-2 54.0	C-2 54.0	C-2 54.0	C-2 54.0	C-2 54.0	C-2 54.0	C-2 54.0
(1) 式による数値	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
(2) 式による数値	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
引張り強度	440	440	440	470	410	425	455	410	460	405
アイゾット衝撃強度	43.1	43.6	43.7	46.3	34.5	40.8	42.9	33.4	38.4	25.0
VICAT軟化点	96.4	96.5	96.5	97.5	94.9	93.8	95.8	94.7	97.3	94.8
MFR	12.2	12.3	12.5	7.7	14.2	13.6	12.6	13.8	8.5	13.5
外觀	△	△	○	×	○	×	○	○	×	×
耐薬品性	×	×	×	◎	×	◎	×	×	◎	◎

表-5 比較例11~15

番 号	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
グラフト共重合体 A					
種類	A-9	A-1	A-1	A-1	A-1
部数	30.0	30.0	4.0	40.0	1.3
グラフト共重合体 B					
種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
部数	16.0	16.0	57.6	0.0	1.1
硬質共重合体 C					
種類	C-2	C-3	C-2	C-2	C-2
部数	54.0	54.0	38.4	60.0	97.6
(1) 式による数値	0.75	0.75	0.10	1.00	0.67
(2) 式による数値	0.20	0.20	0.20	0.20	0.01
引張り強度	450	500	430	445	700
アイゾット衝撃強度	5.2	45.7	6.5	45.3	2.0
V I C A T 軟化点	96.6	97.7	95.4	96.4	100.0
MFR	11.5	4.2	13.8	10.2	25.0
外観	○	×	×	○	○
耐薬品性	◎	◎	◎	×	×

【0108】

【表12】

ST=スチレン単量体

AN=アクリロニトリル単量体

MMA=メタクリル酸メチル単量体

BA=アクリル酸ブチル単量体

AMA=メタクリル酸アリルエステル単量体

TDM=トードデシルメルカプタン

【0109】表-4及び表-5より、以下のことが明らかとなる。

(1) 本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、衝撃強度及び加工性ともに優れ、バランスがとれている（実施例1*40

*~19、比較例1~15）。

30 (2) 本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、外観に優れ、耐薬品性に優れた成形品が得られる（実施例1~19、比較例1~15）。

【0110】

【発明の効果】本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、特定のグラフト重合体A及びグラフト重合体ならびに硬質共重合体Cを特定の比率にされてなるので、従来の樹脂組成物では得られなかったような優れた加工性、耐衝撃性及び耐薬品性を示し、その産業上の利用価値は極めて大である。

フロントページの続き

(72)発明者 渡 辺 武
三重県四日市市東邦町1番地 モンサント
化成株式会社内(72)発明者 金山 裕一
三重県四日市市東邦町1番地 モンサント
化成株式会社内

PAT-NO: JP406240100A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06240100 A
TITLE: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION
PUBN-DATE: August 30, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ISHIGA, SHIGETO	
KASHIWAGI, HIROKI	
KAMOSHITA, TATSUJI	
WATANABE, TAKESHI	
KANAYAMA, YUICHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MONSANT KASEI KK	N/A

APPL-NO: JP05029274

APPL-DATE: February 18, 1993

INT-CL (IPC): C08L055/02 , C08L025/12 , C08L051/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject composition improved in impact resistance, chemical resistance, processability, etc., by mixing two specified graft copolymers with a specified rigid polymer.

CONSTITUTION: A graft copolymer (A) prepared by emulsion-polymerizing 45-450 pts.wt. mixture comprising 40-80wt.% aromatic vinyl monomer (a), 20-60wt.% vinyl cyanide monomer (b) and 0-20wt.% another vinyl monomer (c) in the presence of 100 pts.wt. (in terms of the solid matter) rubbery diene polymer latex of a weight-mean particle diameter (M) of 0.1-0.65 μ m is mixed with a graft copolymer (B) prepared by emulsion-polymerizing at least 200 pts.wt. mixture comprising 40-80wt.% component (a), 20-60wt.% component (b) and 0-20wt.% component (c) in the presence of 100 pts.wt. (in terms of the solid matter) rubbery acrylic polymer latex of an M of 0.05-0.50 μ m prepared by emulsion-polymerizing 70-100wt.% acrylic ester of a 2-12C monohydric alcohol with 0-30wt.% component (c) and 0-3wt.% polyfunctional vinyl monomer and a rigid polymer (C) prepared by copolymerizing 40-80wt.% component (a) with 20-60wt.% component (b) and 0-3wt.% component (c) in amounts satisfying the relationships of formulas I and II.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio